

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-016837

(43)Date of publication of application : 17.01.2003

| | |
|-------------|-----------|
| (51)Int.Cl. | H01B 1/20 |
| | H05K 1/09 |
| | H05K 3/12 |

(21)Application number : 2001-198729 (71)Applicant : NORITAKE CO LTD

(22)Date of filing : 29.06.2001 (72)Inventor : SUGIURA TERUSADA
KAWAI AKINORI

(54) ORGANOMETALLIC PASTE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organometal paste, capable of forming a conductive film having the adhesive properties to a substrate highly balanced with an etching properties, and substantially containing no lead.

SOLUTION: This organometallic paste of the present invention contains an organo-gold (Au) compound, an organo-rhodium (Rh) compound, and an organo-vanadium (V) compound in proportions of Au:10-50 wt.%, Rh:0.005-0.2 wt.%, and V:0.01-2.0 wt.%, in terms of elements respectively, and substantially contains no lead (Pd). The paste preferably contains 0.001-2.0 wt.% organo-bismuth (Bi) compound in terms of Bi element and/or 0.001-1.0 wt.% organo-silicon (Si) compound in terms of Si element. The conductive film formed of the paste of the composition hereinbefore has superior balance between the adhesive properties to the substrate, and etching removability from the substrate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.12.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-16837

(P2003-16837A)

(43)公開日 平成15年 1 月17日 (2003.1.17)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード*(参考) |
|--------------------------|-------|--------------|-------------------|
| H 0 1 B 1/20 | | H 0 1 B 1/20 | A 4 E 3 5 1 |
| H 0 5 K 1/09 | | H 0 5 K 1/09 | A 5 E 3 4 3 |
| 3/12 | 6 1 0 | 3/12 | 6 1 0 G 5 G 3 0 1 |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-198729(P2001-198729)

(22)出願日 平成13年 6 月29日 (2001. 6. 29)

(71)出願人 000004293

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

愛知県名古屋市西区則武新町 3 丁目 1 番36
号

(72)発明者 杉浦 照定

愛知県名古屋市西区則武新町三丁目 1 番36
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド
内

(74)代理人 100091742

弁理士 小玉 秀男 (外 3 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機金属ペースト

(57)【要約】

【課題】 基材への付着性とエッチング性が高度にバランスされた導体膜を形成することができ、かつ鉛を実質的に含有しない有機金属ペーストを提供する。

【解決手段】 本発明の有機金属ペーストは、有機金 (A u) 化合物、有機ロジウム (R h) 化合物および有機バナジウム (V) 化合物を、それぞれ元素換算で A u : 1 0 ~ 5 0 w t %、R h : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 2 w t %、および V : 0 . 0 1 ~ 2 . 0 w t %、となる割合で含有し、かつ鉛 (P b) を実質的に含有しないことを特徴とする。さらに、B i 元素換算で 0 . 0 0 1 ~ 2 . 0 w t % となる割合の有機ビスマス (B i) 化合物および/または S i 元素換算で 0 . 0 0 1 ~ 1 . 0 w t % となる割合の有機珪素 (S i) 化合物で含有することが好ましい。かかる組成のペーストから形成された導体膜は、基材への付着性と、この基材からのエッチング除去性とのバランスに優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機金（Au）化合物、有機ロジウム（Rh）化合物および有機バナジウム（V）化合物を、それぞれ元素換算で

Au：10～50wt%

Rh：0.005～0.2wt%および

V：0.01～2.0wt%

となる割合で含有し、かつ鉛（Pb）を実質的に含有しない有機金属ペースト。

【請求項2】 さらに有機ビスマス（Bi）化合物を、Bi元素換算で0.001～2.0wt%となる割合で含有する請求項1に記載の有機金属ペースト。

【請求項3】 さらに有機珪素（Si）化合物を、Si元素換算で0.001～1.0wt%となる割合で含有する請求項1または2に記載の有機金属ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金を主要導体成分とする導体膜を形成する有機金属ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】 膜状電極等の導体膜を作製するためのペーストとして、有機金属化合物を主体とするもの（有機金属ペースト）が知られている。この種の技術として、特開平5-144318号公報および特開平6-87681号公報に記載のもの等がある。かかる有機金属ペーストを用いて作製される導体膜の典型例としてはサーマルヘッド用の電極が挙げられる。例えば特公平7-14647号公報、および実開平5-76735号公報には、有機金属ペーストを用いて形成された電極を備えるサーマルヘッドおよびその製造方法が開示されている。

【0003】このようなサーマルヘッドの代表的な構造につき図1を用いて説明する。図1に示すサーマルヘッド10は、アルミナ等のセラミック材料からなる絶縁性基体12と、この絶縁性基体12を被覆するグレーズ層14（ガラス層）とを備える。グレーズ層14の表面（グレーズ面）には、所望のパターンに形成された電極16と、この電極16と電気的に接続された抵抗体18と、その全体を被覆する絶縁性の耐摩耗層20とが設けられている。サーマルヘッド10の使用時には、電極16間に電圧を印加することにより抵抗体18に電流（記録電流）を流して発熱させる。この熱を感熱紙の発色、熱転写インクの溶融等に利用して情報の記録等が行われる。

【0004】一般にこのような電極は、スクリーン印刷法等を用いてグレーズ層上に有機金属ペーストを塗布し、塗布されたペーストを焼成した後、フォトリソグラフィ等を利用したエッチング工程により導体膜（焼成後のペースト）の不要部分を除去して所望の導体パターンに形成される。各電極間は、抵抗体以外の部分では十分

に絶縁されていることが好ましい。電極の短絡が起こると抵抗体に正常な記録電流を流すことができなくなるためである。この電極間の絶縁性は、導体膜の不要部分をエッチング除去した後にグレーズ層上に残存する金属成分（金属残渣）の影響を受ける。すなわち、この金属残渣が多くなると電極間の絶縁性は低くなる傾向にある。一方、焼成時の収縮等による剥離防止や電極の耐久性向上の観点からは、グレーズ面に対する導体膜の付着性は高いほうが好ましい。したがって、電極形成用の有機金属ペーストから得られる導体膜には、基材（典型的にはグレーズ層等のガラス質基材）表面への高い付着性と、エッチングによる良好な除去性（以下、エッチング性ともいう。）という、相反する性能が要求される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来の一般的な有機金属ペーストは、このペーストから形成される導体膜について上述した各種性能バランスを調整する等の目的から、鉛（Pb）を含有するものが多かった。また、鉛を含まない組成の導体膜においてかかる各種性能を高度にバランスさせることは困難であった。しかし近年では、環境への配慮等から、鉛を含有しない組成において各種性能バランス（例えば基材への付着性とエッチング性とのバランス）に優れた導体膜、およびこのような導体膜を形成し得る有機金属ペーストが望まれている。

【0006】そこで本発明は、基材への付着性とエッチング性とは高度にバランスされた導体膜を形成することができ、かつ鉛を実質的に含有しない有機金属ペーストを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、金を主要導体成分とし、かつ鉛を実質的に含有しない導体膜において、この導体膜を構成する副成分の種類およびそれらの含有割合を特定することにより高度な性能バランスが実現されることを見出した。さらに、かかる導体膜を形成するための、鉛を実質的に含有しない有機金属ペースト組成を見出して本発明を完成した。

【0008】本発明によると、有機金（Au）化合物、有機ロジウム（Rh）化合物および有機バナジウム（V）化合物を、それぞれ元素換算で、

Au：10～50wt%

Rh：0.005～0.2wt%および

V：0.01～2.0wt%

となる割合で含有し、かつ鉛（Pb）を実質的に含有しない有機金属ペーストが提供される。このような特定の組成を有する有機金属ペーストは、鉛を実質的に含有することなく、基材（典型的にはグレーズ層等のガラス質基材）付着性とエッチング性とのバランスに優れた導体膜を形成する。すなわち、本発明の有機金属ペーストによると、基材に対する実用上十分な付着強度を有し、かつ、エッチング除去後の基材表面が高い絶縁抵抗性を示

す導体膜を得ることができる。

【0009】なお、ここで「鉛を実質的に含有しない」とは、有機鉛化合物その他の鉛元素を含む化合物あるいは金属鉛（以下、これらを併せて単に「鉛」という。）を、このペースト中に意図的には添加しないことをいう。したがって、原料（有機金属化合物等）中の不純物等に由来する鉛が、このペースト中にごく少量、非意図的に混在する場合であっても、「鉛を実質的に含有しない」というものとする（以下、単に「鉛を含有しない」と略記することもある。）。

【0010】本発明の有機金属ペーストのうち好ましいものは、前記必須成分に加えて有機ビスマス（Bi）化合物を、Bi元素換算で0.001～2.0wt%となる割合で含有する。かかる割合で有機ビスマス化合物を含有させた有機金属ペーストは、基材付着性とエッチング性とのバランスがより高度なレベルで実現された導体膜を形成することができる。

【0011】本発明の有機金属ペーストのうち他の好ましいものは、前記必須成分に加えて有機珪素（Si）化合物を、Si元素換算で0.001～1.0wt%となる割合で含有する。かかる割合で有機珪素化合物を含有させた有機金属ペーストは、基材付着性とエッチング性との優れたバランスを維持しつつ、その導電性がさらに向上された（導体抵抗値の低い）導体膜を形成することができる。本発明の有機金属ペーストのうち、Bi元素換算で0.001～2.0wt%の有機ビスマス化合物と、Si元素換算で0.001～1.0wt%の有機珪素化合物とを共に含有するものは、基材への付着性、エッチング性および導電性がより高度なレベルでバランスされた導体膜を形成することができるので特に好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。本発明の有機金属ペーストは、有機金化合物、有機ロジウム化合物および有機バナジウム化合物を必須成分として含有する。このうち有機金化合物は、このペーストから形成される導体膜の主要導体成分をなすものであって、ペースト全体に対してAu換算で10～50wt%（好ましくは15～25wt%）となる割合で含有される。ペーストにおける有機金化合物の含有割合が少なすぎると、このペーストを焼成する際の焼き縮みが大きくなる。その結果として、導体膜が縮れたり、連続膜の形成が困難となったりする場合がある。また、有機金化合物の含有割合が多すぎると、この化合物を後述するビヒクルに溶解させることが困難となったり、ペーストの経時安定性が低下したり、あるいはペーストの粘度が高くなりすぎて塗布性、取扱い性等が低下したりする場合がある。

【0013】有機ロジウム化合物は、ペースト全体に対して（以下、含有割合はいずれもペースト全体に対する重量割合を示す。）Rh換算で0.005～0.2wt%

（好ましくは0.01～0.1wt%、より好ましくは0.02～0.08wt%）となる割合で含有される。本発明の有機金属ペーストがこの所定割合の有機ロジウム化合物を含有することにより得られる主要な効果の一つは、このペーストから形成される導体膜の基材（典型的にはグレース層等のガラス質基材）表面に対する付着性の向上である。また、導体膜のエッチング性（絶縁抵抗性）を向上させる効果も得られる。有機金属ペーストに含有される有機ロジウム化合物の割合が少なすぎる場合にはこれらの効果が少なくなる。一方、有機ロジウム化合物の含有割合が多すぎると連続膜が形成されにくくなる傾向にあり、また得られた導体膜の導電性が低下しやすくなる。

【0014】有機バナジウム化合物は、V換算で0.01～2.0wt%（好ましくは0.02～1.0wt%、より好ましくは0.1～0.5wt%）となる割合で含有される。本発明の有機金属ペーストがこの所定割合の有機バナジウム化合物を含有することにより得られる主要な効果の一つは、このペーストから形成される導体膜のエッチング性（絶縁抵抗性）の向上である。有機バナジウム化合物の含有割合が少なすぎる場合には、エッチング性の向上効果が十分に発揮されない。一方、有機バナジウム化合物の含有割合が多すぎると連続膜が形成されにくくなる傾向にある。これら有機ロジウム化合物および有機バナジウム化合物の双方をそれぞれ所定の割合で含有する本発明の有機金属ペーストによると、鉛を含有しない組成でありながら、基材への付着性とエッチング性とのバランスに優れた導体膜を形成することができる。

【0015】本発明の有機金属ペーストは、好ましい任意成分として、所定割合の有機ビスマス化合物および／または所定割合の有機珪素化合物を含有し得る。有機ビスマス化合物をBi換算で0.001～2.0wt%（より好ましくは0.05～1.0wt%、さらに好ましくは0.2～0.8wt%）の割合で含有させることにより、このペーストから形成される導体膜のグレース面への付着性およびエッチング性をいずれも向上させることができる。すなわち、このような有機金属ペーストによると、基材への付着性およびエッチング性のバランスがより高度なレベルで実現された導体膜を形成することができる。有機ビスマスの含有割合が少なすぎると前記特性の向上効果が少なくなる。一方、有機ビスマスの含有割合が多すぎると連続膜が形成されにくくなる傾向にあり、また得られた導体膜の導電性が低下しやすくなる。また、有機珪素化合物をSi換算で0.001～1.0wt%（より好ましくは0.005～0.8wt%、さらに好ましくは0.01～0.5wt%）の割合で含有させることにより、このペーストから形成される導体膜の基材付着性とエッチング性との優れたバランスを維持しつつ、その導電性をさらに向上させることができる。有機珪素化合物の含有割合が少なすぎると導電性の向上効果

が少なくなり、多すぎるとエッチング性が低下しやすくなる傾向にある。

【0016】本発明の有機金属ペーストに使用し得る有機金属化合物としては以下のものが例示される。これらから選択される一種の化合物のみを用いてもよく、二種以上の化合物を任意の割合で併用してもよい。

(1) 金テルペンサルファイド類；金の α -ピネン、 α -ターピネオール、 β -ターピネオール、ボルネオール、イソボルネオール、カンフェンおよびリモネン等の各メルカプチドならびにサルファイド。

(2) 金アルキルメルカプチド類；金tert-ドデシルメルカプチド、金tert-テトラデシルメルカプチドおよび金tert-ヘキサデシルメルカプチド等の金tert-アルキルメルカプチド、ならびにその他の金アルキルメルカプチド。

(3) 金アリアルメルカプチド類。

(4) 金のカルボン酸塩および錯塩；アビエチン酸金、ネオデカン酸金、2-エチルヘキサン酸金、ナフテン酸金およびデカン酸金等のカルボン酸金ならびに錯塩。これらのうち、金アルキルメルカプチド類および金のカルボン酸塩類が好ましく、特にtert-ブチルチオフェノール・アビエチン酸等の化合物が好ましく用いられる。

【0017】また、有機ロジウム化合物、有機バナジウム化合物、有機ビスマス化合物および有機珪素化合物としては、それぞれアビエチン酸塩、2-エチルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩等のカルボン酸塩あるいはアセチルアセトン錯塩等の錯塩から選択される一種または二種以上を用いることができる。これらのうち、特にtert-ブチルチオフェノール・アビエチン酸等の化合物が好ましい。さらに本発明の有機金属ペーストは、焼成後に導体膜を形成する他の成分（導体成分）として、クロム、銀、銅、白金、パラジウム等の金属元素の一種または二種以上を、それぞれ有機金属化合物等の形態で含有することができる。これらの有機金属化合物は、それぞれ金属元素換算として、その合計量がペースト全体の5wt%以下となる割合で含有されることが好ましい。

【0018】本発明の有機金属ペーストは、これらの有機金属化合物等をビヒクルに分散させてなる。通常このビヒクルは、前記有機金属化合物等を溶解可能な有機溶媒と、この有機溶媒に溶解可能な有機バインダとを含有する。

【0019】有機溶媒としては比較的高沸点のものが好ましく用いられる。例えば以下に示すような有機溶媒を使用可能である。これらのうち一種のみを用いてもよく、二種以上を任意の割合で併用してもよい。

(1) テルペン類； α -ピネン、 β -ピネン、リモネン等。

(2) 精油類；ローズマリー油、ラベンダー油等。

(3) アルコール類；イソデカノール等の長鎖アルキル

アルコール、ブチルカルビトール（ジエチレングリコールモノブチルエーテル）、セロソルブ（エチレングリコールモノエチルエーテル）、ブチルセロソルブ（エチレングリコールモノブチルエーテル）等のグリコールエーテル系アルコール、 α -ターピネオール、 β -ターピネオール、メントール等のテルペンアルコール等。

(4) エステル類；ブチルセロソルブアセテート（エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート）、ブチルカルビトールアセテート（ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート）、イソボルネオールアセテート、ベンジルアセテート等。

【0020】このような高沸点溶媒に加えて、有機金属化合物および／またはバインダの溶解性を高める等の目的から、比較的低沸点の溶媒を併用することができる。このような低沸点溶媒の例としては、ジクロロメタン、四塩化炭素等の塩素系溶媒類；メチルエチルケトン等のケトン類；エチルアセテート、ブチルアセテート、アミルアセテート等のエステル類；イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類；トルエン等の芳香族化合物類等が挙げられる。

【0021】また、好ましく使用される有機バインダとしては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ブチラール樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂（ロジン変成フェノール樹脂等を含む）、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ロジン、アスファルトおよびエチルセルロース等が例示される。このうち、ロジン、アクリル樹脂、ブチラール樹脂およびアスファルトから選択される一種または二種以上を用いることが好ましい。有機溶媒および有機バインダの種類およびその使用割合によって、本発明の有機金属ペーストの粘度、流動性、塗布性（例えばスクリーン印刷適性）等を調製することができる。特に限定されるものではないが、通常はこの有機溶媒と有機バインダとの使用割合を、重量比で40/60～99/1（好ましくは60/40～95/5）となる範囲とすることが適当である。

【0022】本発明の有機金属ペーストは、焼成後に導体膜を形成する成分（導体成分）を、元素換算の合計割合が12～52wt%（より好ましくは15～25wt%）となる範囲で含有することが好ましい。ペーストにおける導体成分の含有割合が低すぎると焼成時の焼き縮みが大きくなり、導体膜が縮れたり、連続膜の形成が困難となったりする場合がある。また、導体成分の含有割合が多すぎると、これら導体成分の有機金属化合物をビヒクルに溶解させることが困難となったり、有機金属ペーストの経時安定性が低下したり、あるいはこのペーストの粘度が高くなりすぎたりしやすい。

【0023】本発明の有機金属ペーストの好ましい組成の一例として、Au換算で15～25wt%の有機金属化合物、Rh換算で0.02～0.08wt%の有機ロジウム化合物、V換算で0.02～1.0wt%の有機バナジウ

ム化合物、Bi換算で0.2~0.8wt%の有機ビスマス化合物およびSi換算で0.01~0.5wt%の有機珪素化合物を含有し、残部が実質的にビヒクルからなるものが挙げられる。このビヒクルは、ターピネオールおよび/またはリモネンからなる有機溶媒70~90wt%と、ロジン、アクリル樹脂、ブチラール樹脂およびアスファルトから選択される一種または二種以上からなる有機バインダ10~30wt%とからなることが好ましい。また、前記有機金化合物としては、ターピネオールおよびリモネン（特にd-リモネン）の少なくとも一方に溶解可能な化合物を用いることが好ましい。

【0024】このような有機金属ペーストから導体膜を形成するにあたっては、基材（典型的にはグレーズ基材）表面に有機金属ペーストを塗布し、この塗布されたペーストを乾燥・焼成すればよい。ペーストの塗布方法としてはスクリーン印刷法が好ましく用られる。焼成温度は特に限定されないが、通常は500~900℃（より好ましくは750~850℃）の範囲とすることが好ましい。本発明の有機金属ペーストにより好適に形成される導体膜の膜厚は0.1~1.0μm（より好ましくは0.3~0.7μm）程度である。所望の膜厚の導体膜を得るために、この塗布・乾燥・焼成工程を複数回（典型的には2~3回）繰り返して行うことができる。

【0025】本発明の有機金属ペーストは、このペーストから導体膜を形成した後、この導体膜をエッチングして導体パターン（膜状電極等）を形成する用途に好適である。本発明のペーストから形成された導体膜はエッチング性に優れる（エッチング後の絶縁抵抗性が高い）ので、細密な導体パターンを形成した場合にもそのパターン間を十分に絶縁することができるからである。このような用途の典型例としてはサーマルヘッド用電極の製造が挙げられる。例えば、前述の塗布・乾燥・焼成工程によって所定の範囲に導体膜を形成した後、この導体膜上にフォトレジスト法によりマスキングパターンを形成し、このマスキングパターンから露出された部分の導体膜をエッチング除去することにより、所定形状のサーマルヘッド用電極を作製することができる。

【0026】本発明の有機金属ペーストによると、下記方法により測定される基材（典型的にはグレーズ層等のガラス質基材）表面への付着性が50mm以上（より好ましくは90mm以上）であり、かつ下記方法により測定される絶縁抵抗値がlog 6.0MΩ（10⁶MΩ）以上（より好ましくはlog 7.0MΩ以上）であるエッチング性を備える導体膜を形成することができる。この導体膜は、さらに膜厚0.5μmにおける導体抵抗値が85mΩ/□以下（より好ましくは70mΩ/□以下）である導電性を有するものとすることができる。

【付着性測定方法】導体膜上に針を載せ、この針に100gの荷重をかけながら2mm/秒の速度で100mmにわたって移動させる。このとき、荷重をかけた針で引っか

かれても剥がれなかった導体膜の長さ（mm）を測定する。

【絶縁抵抗値測定方法】基材上に導体膜を形成した後、この導体膜の少なくとも一部をエッチング除去して基材を露出させる。その後、この露出された部分を挟んで1mmの間隔で設けられた電極（導体膜）間において絶縁抵抗値（logMΩ）を測定する。

【0027】

【実施例】 以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0028】＜実施例1：本発明の有機金属ペーストの調製（1）＞金、ロジウム、バナジウムおよびビスマスの各有機金属化合物および有機珪素化合物をそれぞれターピネオールに溶解させた。ここで、有機金化合物としてはナフテン酸金を、有機ロジウム化合物、有機バナジウム化合物および有機ビスマス化合物としては各金属のアビエチン酸塩を使用した。これら各有機金属化合物のターピネオール溶液とビヒクルとを、元素換算の含有割合がAu：18wt%、RhO₃：0.4wt%、V：0.3wt%、Bi：0.45wt%、Si：0.02wt%となるように混合して有機金属ペーストを調製した。なお、ビヒクルとしては、ロジン、アクリル樹脂、ブチラール樹脂およびアスファルトから選択される一種または二種以上をターピネオールに溶解させたものを用いた。

【0029】＜実施例2：本発明の有機金属ペーストの調製（2）＞有機珪素化合物を使用しない点を除いては実施例1と同様にして有機金属ペーストを調製した。

【0030】＜実施例3：本発明の有機金属ペーストの調製（3）＞有機ビスマス化合物を使用しない点を除いては実施例1と同様にして有機金属ペーストを調製した。

【0031】＜比較例1：バナジウムを含まない有機金属ペーストの調製＞有機バナジウム化合物を使用しない点を除いては実施例1と同様にして有機金属ペーストを調製した。

【0032】＜比較例2：ロジウムを含まない有機金属ペーストの調製＞有機ロジウム化合物を使用しない点を除いては実施例1と同様にして有機金属ペーストを調製した。

【0033】＜実施例4：導体膜の形成＞以上、各実施例および比較例で得た有機金属ペーストにつき、その元素換算の導体成分組成を表1に示す。なお、これらの有機金属ペーストは、いずれも実質的に鉛を含有しない。次に、上記得られた各有機金属ペーストを用いて、グレーズ基板上に導体膜（目標厚さ：0.5μm）を形成した。すなわち、一般的なスクリーン印刷法（SUS#300スクリーン使用）に基づいて、グレーズ基板の表面に各有機金属ペーストを塗布した。次いで、塗布された導体ペーストを100℃で10分間の乾燥処理を行っ

た。その後、電気炉中にて 800℃で 10 分間の焼成処理を行った。以上の工程を二回繰り返して導体膜を得た。このとき、いずれのペーストから形成された導体膜

にも縮れ等は観察されなかった。

【0034】

【表 1】

| | 導体成分組成 (wt%) | | | | | 性能評価 | | |
|-------|--------------|------|-----|------|------|-------------|--------------------|---------------|
| | Au | Rh | V | Bi | Si | 付着性 (mm) | 絶縁抵抗値 [log(MΩ)] | 導体抵抗値 (mΩ) |
| 実施例 1 | 18 | 0.04 | 0.3 | 0.45 | 0.02 | 100 | 7.5 | 68 |
| 実施例 2 | 18 | 0.04 | 0.3 | 0.45 | 0 | 100 | 7.68 | 82 |
| 実施例 3 | 18 | 0.04 | 0.3 | 0 | 0.02 | 50 | 6.32 | 55 |
| 比較例 1 | 18 | 0.04 | 0 | 0.45 | 0.02 | 100 | 5.51 | 89 |
| 比較例 2 | 18 | 0 | 0.3 | 0.45 | 0.02 | 0 | 6.75 | 41 |

【0035】＜実施例 5：エッチング性評価（絶縁抵抗値の測定）＞実施例 4 により作製した導体膜付グレーズ基板を用いて、この導体膜のエッチング性を評価した。すなわち、ヨウ化カリウム水溶液（濃度：16wt%）を用いて導体膜の全面をエッチング除去し、グレーズ基板（基材）を露出させた。この基板を水洗した後、導体膜の除去されたグレーズ基板表面に 1mm の間隔で一対の銀電極（絶縁抵抗値測定用の膜状電極）を設けた。この銀電極は、熱硬化型銀ペーストを所定形状に印刷し、150℃で 10 分間硬化させることにより形成した。そして、この銀電極間において絶縁抵抗値（logMΩ）を測定した。測定結果を表 1 に併せて示す。なお、本実施例では有機金属ペーストから形成された導体膜を全面除去した後に改めて測定用電極を設けたが、フォトリソグラフィ等により導体膜の一部をエッチング除去し、残された導体膜（有機金属ペーストから形成された導体膜）を測定用電極として用いることもできる。

【0036】＜実施例 6：導電性評価（導体抵抗値の測定）＞実施例 4 により作製した導体膜付グレーズ基板を用いて、この導体膜（厚さ約 0.5 μm）の導電性を評価した。すなわち、実施例 4 により得られた導体膜上にマスキングパターンを印刷した。次いで、マスキングされていない部分の導体膜をヨウ化カリウム水溶液（濃度：16wt%）を用いてエッチングし、乾燥後にマスキングパターンを剥がして、幅 0.5mm、長さ 100mm の導体パターンを形成した。この導体パターンにつき、常法により導体抵抗値（mΩ/□）を測定した。測定結果を表 1 に併せて示す。

【0037】＜実施例 7：グレーズ面付着性評価＞実施例 6 により作製した導体パターンにつき、そのグレーズ面付着性を評価した。すなわち、前記導体パターン上に針を載せ、この針に 100g の荷重をかけながら 2mm/秒の速度でその全長（100mm）にわたって移動させた。その後、荷重をかけた針で引っかかれても剥がれなかった導体パターンの長さ（mm）を測定した。測定結果を表 1 に併せて示す。

【0038】表 1 に示すように、実施例 1～3 の有機金属ペーストから形成された導体膜は、いずれも実用上十分なグレーズ面付着性とエッチング性（絶縁抵抗値）と

を有していた。すなわち、これらの特性のバランスが良好であった。特に、導体成分としてビスマスおよび珪素をそれぞれ所定割合で含有する実施例 1 の有機金属ペーストから得られた導体膜は、グレーズ面付着性とエッチング性とが高度なレベルでバランスされ、さらに導電性にも優れていた。なお、実施例 1 と実施例 2 との比較から、導体成分として所定割合の珪素を含有させることにより導電性が向上する（導体抵抗値が低減される）ことがわかる。また、実施例 1 と実施例 3 との比較から、導体成分として所定割合のビスマスを含有させることにより付着性およびエッチング性（絶縁抵抗値）がいずれも向上することが判る。

【0039】一方、バナジウムを含有しない有機金属ペーストから形成された比較例 1 の導体膜は、実施例 1～3 と比較して絶縁抵抗値が低かった。また、ロジウムを含有しない有機金属ペーストから形成された比較例 2 の導体膜は、実施例 1～3 と比較して付着性が大幅に低下した。すなわち、これら比較例のペーストから形成された導体膜は、実施例のペーストから形成された導体膜に比べて付着性とエッチング性とのバランスに劣るものであった。

【0040】

【発明の効果】本発明の有機金属ペーストによると、鉛を含有しない組成でありながら、基材（典型的にはグレーズ層等のガラス質基材）への付着性とエッチング性とのバランスに優れた導体膜を形成することができる。したがって本発明の有機金属ペーストは、導体膜を形成した後、この導体膜をエッチングして細密な導体パターンを形成する用途（典型的にはサーマルヘッド用電極）等に好適である。

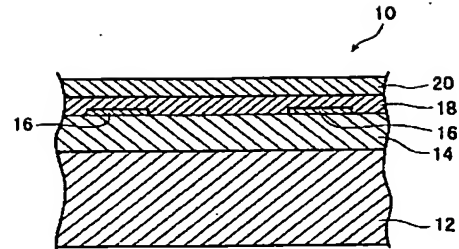
【図面の簡単な説明】

【図 1】サーマルヘッドの要部を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

10：サーマルヘッド
14：グレーズ層
16：電極
18：抵抗体

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 川合 昭憲
愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド
内

Fターム(参考) 4E351 AA07 BB01 BB31 CC11 DD06
DD13 DD14 DD20 EE01 EE02
GG02
5E343 AA02 AA23 BB23 BB47 BB72
GG01 GG08 GG11
5G301 DA05 DA42 DA53 DA55 DA57
DA59 DD01